

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C04B 18/12 (2006.01)  
C01B 25/18 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610018780.8

[43] 公开日 2006 年 9 月 27 日

[11] 公开号 CN 1837129A

[22] 申请日 2006.4.14  
[21] 申请号 200610018780.8  
[71] 申请人 湖北三新磷酸有限公司  
地址 443000 湖北省宜昌市西陵一路 9 号湖北三新磷酸有限公司  
[72] 发明人 张定斌 汤才洲

[74] 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所  
代理人 成 钢

权利要求书 1 页 说明书 3 页

## [54] 发明名称

利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，是对含  $P_2O_5 \geq 6\%$  以上的磷矿选矿后的尾矿的利用。本发明通过在磷尾矿中加入硅石粉、焦炭粉(或煤矸石粉)、高岭土粉按混匀，加水，陈腐，用真空挤出机或压砖机生产线成型，烘干后浸釉，装窑车入隧道窑。经预热、升温后得到磷蒸气 and 一氧化碳，再经过水化塔吸得到浓磷酸，砖块经过换热冷却后作为承重砖产品。本发明利用矿山和选矿废渣制酸，制砖，是三废利用项目。矿中的  $P_2O_5 \geq 6\%$  即可使用，改变了过去认为  $P_2O_5 \leq 12\%$  就不能利用，不作为储量计算的现状，使含磷废渣都成为了有用资源。

1、一种利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，其特征在于：将含磷尾矿和碳质还原剂，硅石粉混合后加入得到混合料，再加入粘和剂混合经陈腐均化，真空挤出机挤出或压砖机压成坯体，经烘干后再浸釉 1-3 次，码入隧道窑车在隧道窑内经预热，升温到 1280℃-1450℃，使料块中的焦碳与磷矿反应生成磷蒸气  $P_4$  和一氧化碳，往窑内通入空气使  $P_4$  和 CO 氧化成  $P_2O_5$  和  $CO_2$ ，把含有  $P_2O_5$  的高温气体抽出来经换热器降温后入水化塔并用循环酸吸收得磷酸，反应完毕后的砖块经冷却换热后即为建筑砖产品。

2、根据权利要求 1 所述的利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，其特征在于：含磷尾矿的  $P_2O_5 \geq 6\%$ ，按照重量比为：尾矿：硅石粉=1：0.6-2；碳质还原剂为焦碳，煤或煤矸石，以含固定 C 含量计加入量  $P_2O_5\%:C\%=1:0.5-1$ 。

3、根据权利要求 1 所述的利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，其特征在于：粘合剂选用高岭土或聚乙烯醇或甲基纤维素，其加入量为混合料总重量的 3-10%，使物料的塑性指数  $\geq 6$ 。

4、根据权利要求 1 所述的利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，其特征在于：烘干后的砖坯外挂的釉浆由高岭土，硅石粉，焦碳，甲基纤维素或聚乙烯醇中的一种或几种配合而成。

5、根据权利要求 1 或 4 所述的所述的利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，其特征在于：釉浆重量比为：高岭土：硅石粉：焦碳：甲基纤维素或聚乙烯醇=30-50：20-30：20-30：3-5。

## 利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法

### 技术领域

本发明涉及一种制备磷酸和建筑用砖的方法，特别是一种采用含  $P_2O_5 \geq 6\%$  磷矿选矿尾矿或低品位磷矿直接制取高浓度磷酸和建筑用砖的方法。

### 背景技术

磷酸的工业化生产方法主要有以下几种：(1)湿法磷酸：用硫酸分解磷矿石制取磷酸，该方法需要大量优质磷矿石和硫酸，同时产生大量磷石膏废渣。(2)热法磷酸：用电炉法生产黄磷，然后燃烧吸收制取磷酸，该方法需要大量电能和中高品位磷矿块矿。(3)新的窑法工艺：这种工艺生产中未见成功应用，但专利方法中有报道，如：长沙矿冶院的专利号为 93111447.0，名称为一种直接还原磷矿石生产磷酸的方法的发明专利，该方法需要中品位磷矿石，磷的利用率只有 80% 左右；化工部化肥研究所的专利申请号为 89100292.8，名称为一种制取高浓度磷酸的方法，也需要中品位磷矿石。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种利用磷矿采选过程中的  $P_2O_5 \geq 6\%$  含磷废渣和尾矿为原料，制取高浓度磷酸和建筑用砖，其磷的利用率超过 90%，其中温烧制的砖块符合国家标准的要求的用磷矿选矿后的尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法。

本发明的目的是这样实现的：一种利用磷矿选矿后的含磷尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，其特征在于：将含磷尾矿和碳质还原剂，硅石粉混合后加入得到混合料，再加入粘和剂混合经陈腐均化，真空挤出机挤出或压砖机压成坯体，经烘干后再浸釉 1-3 次，码入隧道窑车在隧道窑内经预热，升温到  $1280^\circ\text{C}$ – $1450^\circ\text{C}$ ，使料块中的焦碳与磷矿反应生成磷蒸气  $P_4$  和一氧化碳，往窑内通入空气使  $P_4$  和  $CO$  氧化成  $P_2O_5$  和  $CO_2$ ，把含有  $P_2O_5$  的高温气体抽出来经换热器降温后入水化塔并用循环酸吸收得磷酸，反应完毕后的砖块经冷却换热后即为建筑砖产品。

含磷尾矿的  $P_2O_5 \geq 6\%$ ，按照重量比为：尾矿：硅石粉=1：0.6-2；碳质还原剂为焦碳，煤或煤矸石，以含固定 C 含量计加入量  $P_2O_5\%:C\%=1:0.5-1$ 。

粘和剂选用高岭土或聚乙烯醇或甲基纤维素，其加入量为混合料总重量的 3-10%，使物料的塑性指数  $\geq 6$ 。

烘干后的砖坯外挂的釉浆由高岭土，硅石粉，焦碳，甲基纤维素，聚乙烯醇中的一种或几种配合而成。釉浆重量比为：高岭土：硅石粉：焦碳：甲基纤维素或聚乙烯醇=30-50:20-30:20-30:3-5。

本发明所提供的利用磷矿选矿后的尾矿制取磷酸并副产建筑用砖的方法，利用矿山和选矿废渣制酸，制砖，是三废利用项目。矿中的  $P_2O_5 \geq 6\%$  即可使用，改变了过去认为  $P_2O_5 \leq 12\%$  就不能利用，不作为储量计算的现状，使的含磷废渣都成为了有用资源。

可以充分利用磷蒸气和 CO 氧化反应中放出的热量，减少燃料消耗，确保烧成建筑砖块能耗不高于烧结页岩砖能耗，其质量标准也符合 GB51010，GB13544，GB13545 的要求。

本发明可以利用含碳煤矸石作碳质还原剂，它同时提供  $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  成分。这都是本发明中有用的成分。而煤矸石中的易挥发成分则在升温段挥发后被抽走，不会进入磷酸吸收过程中，保证了磷酸质量达到 GB2091 要求，减少磷酸提纯成本。

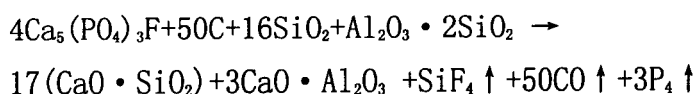
除燃料外，本发明用原料都是工业废渣或矿山废渣，有良好的社会 and 经济效益。

### 具体实施方式

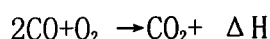
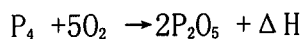
本发明的工作原理如下：

本发明是以隧道窑为主要反应设备来完成磷矿的还原和磷的氧化反应，通过烟气吸收塔吸收制得磷酸。磷矿的还原用焦碳或煤或煤矸石等含碳原料作为还原剂，加入硅石粉，高岭土参与还原反应，生成硅酸钙 ( $CaO \cdot SiO_2$ )，铝酸三钙 ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ )，他们是形成砖块强度的主要成分。

反应如下：



反应产生的磷蒸气及 CO 气体在窑内供给定量的  $O_2$  使之发生氧化反应：



氧化反应放出的热量用于维持反应温度，可以减少燃料用量，以节约能源，降低成本。

为了防止料块中的碳被过早氧化，本发明将料块浸渍 1-3 层釉浆，并且控制窑内的气氛为弱氧化气氛。釉浆层由硅石粉，高岭土，焦碳粉，甲基纤维素，聚乙烯醇等中的一种或几种配合而成。在升温过程中可以减少焦碳的过早氧化，同时弱氧化气氛有利于易挥发性物质逸出，在进入升温段 1220℃ 时抽走，减少进入还原段烟气的杂质含量，提高磷酸质量。

本发明的工艺流程如下：磷尾矿、硅石粉、焦碳粉、高岭土、粘合剂等按比例配料，混料后放入陈化库陈腐使水分串均匀，然后用压砖机（实心砖）或真空挤砖机（多孔或空心）成型后入烘干窑烘干，烘干后浸釉 1-3 层，再装车入隧道窑。经过预热、升温到 1400℃ 高温段完成磷的还原和氧化反应，反应后的含  $P_2O_5$  气体及时导出经过换热器换热后引入水合塔，用循环酸吸收、冷却、过滤得成品磷酸。收雾器收下的磷酸纯度高，直接用于调整成品酸浓度使用。气体出收雾器后再入氟回收塔回收氟气后放入大气中。砖块反应完毕经换热冷却后从窑尾卸出既为建筑用砖，其质量符合相关国家标准要求。

本发明窑内的工作过程如下：浸釉后的砖块码入窑车上入窑后关上窑门，所有窑车向前进一个车位，在整个窑内的时间为 $\geq 4$ 小时，其中主反应段时间 $\geq 3$ 小时。在窑内升温到 $1220^{\circ}\text{C}$ 和降温到 $1220^{\circ}\text{C}$ 设定两个零压力点。在预热，升温到 $1220^{\circ}\text{C}$ 温度段内的气体抽出用于烘干窑烘干砖坯；在升温 $1220^{\circ}\text{C}$ – $1450^{\circ}\text{C}$ – $1220^{\circ}\text{C}$ 温度段的气体是含有 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的气体，及时抽出换热后入水合塔制产品；在降温 $1220^{\circ}\text{C}$ – $60^{\circ}\text{C}$ 段气体用冷空气换热抽出用于烘干窑烘干砖坯使用。在整个过程中采用PLC自动控制技术，有效控制窑内的温度、压力、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 浓度。确保反应完全，达到节能降耗的目的。

例：

用湖北神农架矿业公司磷选矿尾矿，宜昌周边地区高岭土、焦碳粉、硅石粉，化学分析见附表1，按照表1结果配比混合物料，比例为重量比：尾矿：硅石粉=1:1,  $\text{C}:\text{P}_2\text{O}_5=0.5-1:1$ . 混合料要求细度 $\geq 120$ 目；在混合料中掺入高岭土，甲基纤维素，其加入量为混合料的3–10%，挤出成型要求塑性 $\geq 6$ ，压型成型不作塑性要求。混合料先放入陈化库陈腐后用真空挤出机（多孔、空心）或压型机（实心）压成符合建筑尺寸要求的砖块在 $20\text{M}/1.9\text{M}\times 1.5\text{M}$ 烘干窑中余热干燥，出窑水分 $\leq 2\%$ ，浸釉2次后水分控制在 $\leq 6\%$ ，码入 $1.5\times 1.5\text{M}$ 窑车上入 $36.98\text{M}/1.9\times 1.5\text{M}$ 隧道窑经过预热，升温到 $1400^{\circ}\text{C}$ ，料块在窑内总时间为12小时。其运行过程用PLC编程自动控制。反应后的砖块中残留 $\text{P}_2\text{O}_5\leq 0.8\%$ ，其质量达到国家标准；磷酸符合GB2091标准要求。

本发明中烘干后的砖坯外挂的釉浆由高岭土，硅石粉，焦碳，甲基纤维素或聚乙烯醇中的一种或几种配合而成。具体重量比为：高岭土：硅石粉：焦碳：甲基纤维素或聚乙烯醇=30–50:20–30:20–30:3–5。

附表一：原材料化学分析

	Loss	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
磷尾矿	7.30	31.03	3.44	10.12	21.92	1.78	1.05	—
焦碳	—	4.68	3.12	—	43.21	5.11	27.02	72.50
高岭土	13.66	0.22	0.81	—	43.26	2.32	35.37	—
硅石	1.30	0.06	—	—	94.77	1.12	3.26	—